



移动扫码阅读

李贞金. 水产养殖环境中典型抗生素的分配和降解行为研究[J]. 能源环境保护, 2022, 36(4): 54-64.

LI Zhenjin. Study on distribution and degradation of typical antibiotics in aquaculture[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(4): 54-64.

水产养殖环境中典型抗生素的分配和降解行为研究

李贞金

(上海市环境科学研究院 国家环境保护新型污染物环境健康影响评价重点实验室, 上海 200233)

摘要:以磺胺甲基嘧啶(SM1)、恩诺沙星(ENR)、金霉素(CTC)和甲氧苄啶(TMP)为研究对象,通过控制实验分析了典型抗生素在水产养殖水体中的降解过程 and 在水-沉积物系统中的分配、降解规律。结果表明:在初始浓度为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的养殖水体中, SM1、ENR 和 CTC 的水解半衰期分别为 152.6、115.9、59.2 d, TMP 几乎不发生水解;在光照强度为 3 000 lux 的模拟太阳光下, SM1、ENR 和 CTC 的光解半衰期分别为 17.4、33.0、3.5 d, TMP 几乎不发生光解; SM1、ENR、CTC 和 TMP 的生物降解半衰期分别为 31.3、328.5、5.3、259.6 d; 4 种抗生素的综合降解速率均比其中任何单一反应的降解速率快;在 3 种不同养殖类型(鱼、虾、蟹)水-沉积物系统中, 水相中的 4 种抗生素均在 0~7 d 内快速衰减; SM1、ENR、CTC 和 TMP 在平衡时的吸附系数分别为 1.52~3.12、26.65~40.44、4.79~12.05、1.16~3.85 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 不同养殖塘抗生素的吸附系数存在明显差异;沉积物中, CTC 和 TMP 的降解半衰期长(29.1~60.5 d 和 26.7~42.5 d), SM1 的半衰期较短(8.2~20.5 d), ENR 的半衰期在不同的沉积物中差异较大, 抗生素在沉积物中的持久性普遍高于水体。

关键词:水产养殖; 抗生素; 降解; 分配

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2022)04-0054-11

Study on distribution and degradation of typical antibiotics in aquaculture

LI Zhenjin

(State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Health Impact Assessment of Emerging Contaminants, Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

Abstract: Taking sulfamethazine (SM1), enrofloxacin (ENR), chlortetracycline (CTC) and trimethoprim (TMP) as the research objects, the degradation processes of typical antibiotics in aquaculture water, as well as their distribution and degradation in water-sediment system were studied by control experiments. The results showed that in aquaculture water, the hydrolysis half-lives of SM1, ENR and CTC with the initial concentration of $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ were 152.6, 115.9, and 59.2 d, respectively, while TMP hardly hydrolyzed. Under simulated sunlight with light intensity of 3 000 lux, the photolysis half-lives of SM1, ENR, and CTC were 17.4, 33.0, and 3.5 d respectively, while TMP hardly photodegraded. The biodegradation half-lives of SM1, ENR, CTC and TMP were 31.3, 328.5, 5.3, and 259.6 d, respectively. The comprehensive degradation rate of each antibiotic was faster than the degradation rate of any single reaction. In the water-sediment systems of 3 different aquaculture types (fish, shrimp, crab), all the four antibiotics in the aqueous phase decayed rapidly within 0~7 days. At equilibrium, the adsorption coefficients (K_d) of SM1, ENR, CTC and TMP were 1.52~3.12, 26.65~40.44, 4.79~12.05, and 1.16~3.85 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$, and there were obvious differences in the adsorption coefficients of antibiotics in different system. In sediments, the degradation half-lives of CTC and TMP were long (29.1~60.5 d

收稿日期: 2022-06-29; 责任编辑: 金丽丽

基金项目: 水产养殖中重要痕量化学污染物的检测和风险评估(沪农科创字(2019)第3—7号)

作者简介: 李贞金(1994—), 女, 吉林吉林人, 助理工程师, 主要研究方向为新污染物分析检测。E-mail: zhenjin0601@foxmail.com

and 26.7~42.5 d), while the half-life of SM1 was short (8.2~20.5 d). The half-life of ENR varied greatly in different sediments. The persistence of antibiotics in sediments was generally higher than that in water.

Key Words: Aquaculture; Antibiotic; Degradation; Distribution

0 引言

中国是世界上最大的水产养殖国家,年养殖产量达到世界总年产量的 70%左右^[1]。水产养殖过程中广泛使用抗生素治疗和预防水产品的细菌性感染,投加的抗生素仅有 20%~30%被水产品吸收,大部分以原药的形式排入环境^[2-3]。养殖塘与地表水体交换较少,更易赋存抗生素,成为抗生素的蓄积池^[4-6]。

抗生素进入环境后会发生水解、光解、生物降解和吸附作用等一系列反应,共同促成抗生素在养殖环境中的积累和衰减。相同抗生素在不同水基质中的反应可能会有很大差异,Choo 等^[7]研究发现相同环境条件下,土霉素在海水中的降解半衰期是淡水中的 5 倍。此外,在各类抗生素之间的反应也有所不同^[8-9]。因此,以实际养殖环境为背景基质研究目标抗生素的特异性反应才能了解

养殖塘中抗生素的实际归趋。

本研究基于先前的研究结果^[10],选取水产养殖中常用且在养殖水体中检出率较高 4 种抗生素(磺胺甲基嘧啶、恩诺沙星、金霉素和甲氧苄啶)作为研究对象,通过在实验室模拟控制多种影响因素,研究了 4 种抗生素在养殖水体中的水解、光解、生物降解和综合因素下的降解特征,并分析了在 3 种水-沉积物系统(鱼塘、虾塘和蟹塘)中的迁移与分布规律,旨在为深入了解水-沉积物系统中抗生素归趋提供数据支持,为水产养殖业抗生素赋存风险防控提供科学依据。

1 试验材料和方法

1.1 供试水样和沉积物

供试水样和沉积物采自上海市青浦区某水产养殖区,选取抗生素背景值低的鱼塘、虾塘和蟹塘进行采样。水和沉积物的理化性质如表 1 和表 2 所示。

表 1 水产养殖区水的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of water in the aquaculture area

水质指标	pH	DOC/ (mg · L ⁻¹)	Ca ²⁺ / (mg · L ⁻¹)	Mg ²⁺ / (mg · L ⁻¹)	Cl ⁻ / (mg · L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ / (mg · L ⁻¹)
鱼塘	7.74	2.1	34.1	13.5	90.8	8.07
虾塘	7.69	2.1	38.3	10.2	50.3	6.34
蟹塘	7.56	1.5	29.8	8.94	54.5	7.94

表 2 水产养殖区沉积物的理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of sediments in the aquaculture area

水质指标	pH	阳离子交换量/(cmol · kg ⁻¹)	有机碳/(g · kg ⁻¹)	含水率/%
鱼塘	7.28	21.1	22.9	72.4
虾塘	6.92	32.8	48.5	56.8
蟹塘	7.42	18.7	15.2	53.1

1.2 主要仪器与材料

低温真空冷冻干燥器(LDG-0.3C,上海昊博有限公司)、全自动氮吹仪(AUTO-EVA,厦门睿科仪器股份有限公司)、全自动固相萃取仪(Fotector Plus,厦门睿科仪器股份有限公司)、微波萃取仪(CEM MARS CLASSIC,美国 CEM 公司)、高压灭菌锅(YXQ-LS-50G,上海精胜科学仪器设备有限

公司)、恒温培养箱(SPX-150,上海坤天仪器设备有限公司)、高效液相色谱串联质谱仪(Waters Acquity HPLC® Hclass - Waters Xevo TQ-S micro,美国 Waters 公司)。

磺胺甲基嘧啶(SM1,纯度 99.72%)、甲氧苄啶(TMP,纯度 99.1%)、恩诺沙星(ENR,纯度 99.9%)、盐酸金霉素(CTC,纯度 94.6%)购自德国

Dr.Ehrenstorfer 公司, 色谱级甲醇、乙腈和甲酸购自德国 Merck 公司。

标准溶液的配制准确称取 10.00 mg 抗生素标准品, 用甲醇溶解配制成 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的抗生素标准液, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 避光冷藏保存。

1.3 检测方法

用高效液相色谱串联质谱仪分析目标抗生素。色谱柱为 BEH-C18 柱 ($1.7\text{ }\mu\text{m}$, $2.1\text{ mm} \times 50\text{ mm}$); 色谱柱柱温 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$; 进样量 $1.5\text{ }\mu\text{L}$; 流动相流速 $0.35\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 流动相 A 是体积浓度为

0.5% 的甲酸-水溶液; 流动相 B 为乙腈; 梯度洗脱程序: $0 \sim 2.2\text{ min}$, $16\% \text{ B}$; $2.2 \sim 2.5\text{ min}$, $16\% \text{ B} \sim 95\% \text{ B}$; $2.5 \sim 5.5\text{ min}$, $95\% \text{ B}$; $5.5 \sim 6.0\text{ min}$, $95\% \text{ B} \sim 16\% \text{ B}$; $6.0 \sim 10.0\text{ min}$, $16\% \text{ B}$ 。

质谱采用电喷雾离子源正离子模式 (ESI+), 三重四级杆质量分析器, 扫描方式: 多反应监测模式 (MRM) 进行检测; 碰撞气为高纯氩气; 脱溶剂气温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 脱溶剂气流速度为 $1\text{ }000\text{ L} \cdot \text{Hr}^{-1}$, 锥孔电压为 30 V , 毛细管电压为 3.5 kV , 扫描时间为 0.1 s 。4 种抗生素的质谱分析参数见表 3。

表 3 4 种抗生素的质谱检测条件

Table 3 Detection conditions of mass spectrometry analysis for 4 antibiotics

抗生素	定量离子对/ $(\text{m} \cdot \text{z}^{-1})$	定性离子对/ $(\text{m} \cdot \text{z}^{-1})$	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
SM1	265.06/110.06	256.06/155.99	25	20/15
TMP	291.2/123	291.2/230.29	25	25/20
ENR	360.4/316.20	360.4/245.3	20	18/25
CTC	479.16/154.1	479.16/444.14	20	30/20

1.4 实验方法

1.4.1 水环境中抗生素的降解

供试水样: 本实验选用鱼塘水作为背景溶液, 经 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 防止水中颗粒物对实验结果产生影响。4 种抗生素在背景溶液中均未检出。

(1) 水解实验

准确量取 200 mL 水样于 250 mL 玻璃瓶中, 高压灭菌锅 $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灭菌 40 min , 然后置于恒温培养箱培养 1 d , 相同方式再灭菌 2 次。实验设置 2 个浓度, 均匀地将 4 种抗生素的混合溶液加入至水样中, 使初始抗生素浓度分别为 $50\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $200\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 玻璃瓶用铝箔纸包裹, 瓶口用封口膜密封后拧紧瓶盖, 放置于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温培养箱中。分别在 $0、1、3、7、14、21、28、42、56\text{ d}$ 取样, 取样量为 1 mL , 经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 水相(聚醚砜)针式过滤器至棕色进样瓶中, 立即测定。

(2) 光解实验

准确量取 200 mL 水样于 250 mL 玻璃瓶中, 在高压灭菌锅内 $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灭菌 40 min , 然后置于恒温培养箱培养 1 d , 相同方式再灭菌 2 次。实验设置 2 个浓度, 均匀地将 4 种抗生素的混合溶液加入至水样中, 使初始抗生素浓度分别为 $50\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $200\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 瓶口用封口膜密封后拧紧瓶盖, 放置于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温培养箱中, 设置光照强度为 $3\text{ }000\text{ lux}$ 。分别在 $0、1、3、7、14、21、28、42、56\text{ d}$ 取样, 取样量为 1 mL , 经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 水相过滤器至棕色进样瓶中, 立即测定。对照组置于黑暗条件下, 其

他实验程序均相同。

(3) 生物降解实验

准确量取 200 mL 水样于 250 mL 玻璃瓶中, 均匀地将 4 种抗生素的混合溶液加入至水样中, 使初始抗生素浓度分别为 $50\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $200\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 玻璃瓶用铝箔纸包裹, 瓶口用透气封口膜密封后放置于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温培养箱中。分别在 $0、1、3、7、14、21、28、42、56\text{ d}$ 取样, 取样量为 1 mL , 经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 水相过滤器至棕色进样瓶中, 立即测定。对照组实验与水解实验程序相同。

(4) 水体中的综合降解实验

准确量取 200 mL 水样于 250 mL 玻璃瓶中。实验设置 2 个浓度, 均匀地将 4 种抗生素的混合溶液加入至水样中, 使初始抗生素浓度分别为 $50\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $200\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 瓶口用透气封口膜密封后放置于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温培养箱中, 设置光照强度为 $3\text{ }000\text{ Lux}$ 。分别在 $0、1、3、7、14、21、28、42、56\text{ d}$ 取样, 取样量为 1 mL , 经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 水相过滤器至棕色进样瓶中, 立即测定。

1.4.2 水-沉积物系统内抗生素的降解

模拟实验容器采用 $20\text{ cm} \times 20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ 的玻璃缸。沉积物与水的比例为 $1:4(\text{v}:\text{v})$, 即 3.5 cm 沉积物层和 14 cm 水层 (5.6 L)。实验前先将沉积物均质化, 除去石块、植物杂质等。静置平衡 3 d 后, 将 $2.8\text{ mL } 100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 4 种抗生素标准混合溶液滴加至水相中, 使水相中抗生素的初始浓度为 $50\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 过程中缓慢搅拌水相使抗

生素分布均匀并保证沉积物层不受干扰。玻璃缸放置在阳光充足且通风良好的实验室里,实验室温度设置为 25 ℃,水相分别在 0、8 h、12 h、1 d、3 d、7 d、14 d、21 d、28 d、35 d、42 d、56 d 取样,取样量为 1 mL,经 0.22 μm 水相针式滤器至棕色进样瓶中,立即测定。沉积物物相分别在 0、3、7、14、21、28、42、56、80、90 d 取 2 g 表层沉积物,经前处理过程后进样检测,前处理方法参考李贞金等^[10]的方法。

上述实验均设置 3 组平行。

1.5 数据分析

数据为 3 组平行实验的算术平均值,实验结果由 OriginPro 9.0 进行拟合和作图。

降解实验的数据采用一级反应动力学方程进行拟合,公式如式(1)所示:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

式(1)中: C_0 是抗生素的初始浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (或 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_t 是 t 时间时抗生素的浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (或 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$); e 是自然底数; t 是时间, d; k 是一级降解速率常数。

半衰期 (DT_{50}) 可以通过如式(2)计算:

$$\text{DT}_{50} = \ln 2 / k \quad (2)$$

沉积物对抗生素的吸附能力可以用吸附系数 (K_d) 表示:

$$K_d = \frac{C_s}{C_{\text{aq}}} \quad (3)$$

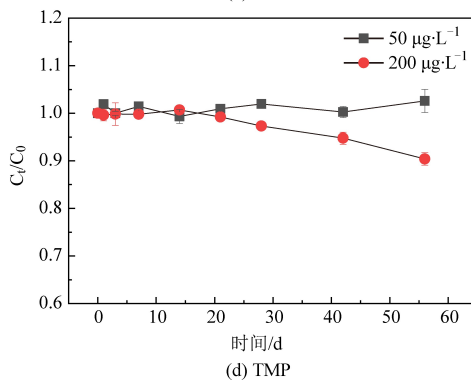
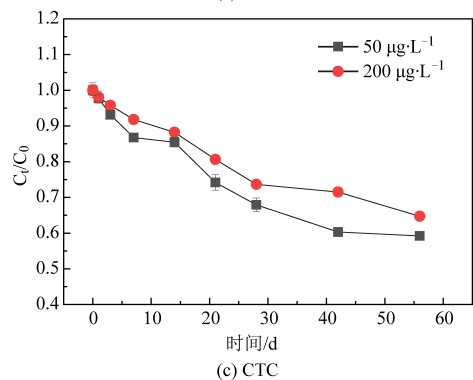
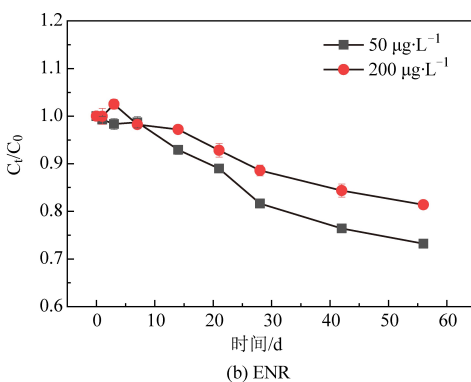
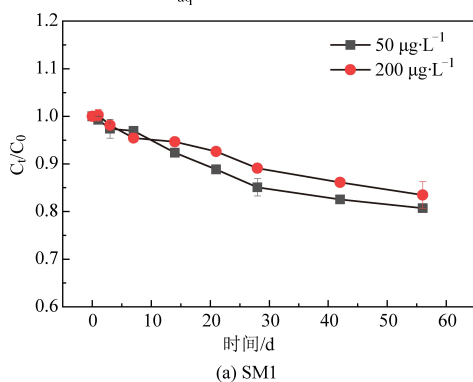


图 1 4 种抗生素在养殖塘水中的水解过程

Fig.1 Hydrolysis process of 4 antibiotics in the aquaculture water

式(3)中: C_s 是沉积物中抗生素的平衡浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; C_{aq} 是水中抗生素的平衡浓度, $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 水环境中抗生素的降解

(1) 水解

经过 56 d 的水解实验后,4 种抗生素的水解率差异较大(图 1)。初始浓度为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SM1、ENR、CTC 降解率分别为 19.3%、26.8%、40.8%,TMP 几乎不发生水解。抗生素的水解程度与其理化性质和环境组成等因素有关。SM1 的主要基团为磺酰胺官能团,由连接氨基的磺酰基 ($-\text{S}(=\text{O})_2-$) 组成,在水中具有较高的化学稳定性。CTC 结构以四个相连的烃环作为主链,在酸中相对稳定,在碱中不稳定。本研究所用的鱼塘水 pH=7.74,导致 CTC 更易水解。初始浓度提高至 $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 后 SM1、ENR 和 CTC 的水解速率均稍有降低。

一级反应动力学方程可以较好地拟合水解反应,初始浓度为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,SM1、ENR 和 CTC 的水解半衰期分别为 152.6、115.9、59.2 d。

(2) 光解

经过 56 d 光解实验后,SM1、ENR 和 CTC 都表现出了明显的光解现象(图 2)。初始浓度为

$50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CTC 在 21 d 时就已经完全降解、SM1 在 56 d 时完全降解、ENR 光解率为 63.6%、TMP 几乎不发生光解。从图 2 中可以

看出, SM1、ENR 和 CTC 的光解规律相同, 都是初始降解速率较快, 随着时间的延长降解速率逐渐降低。

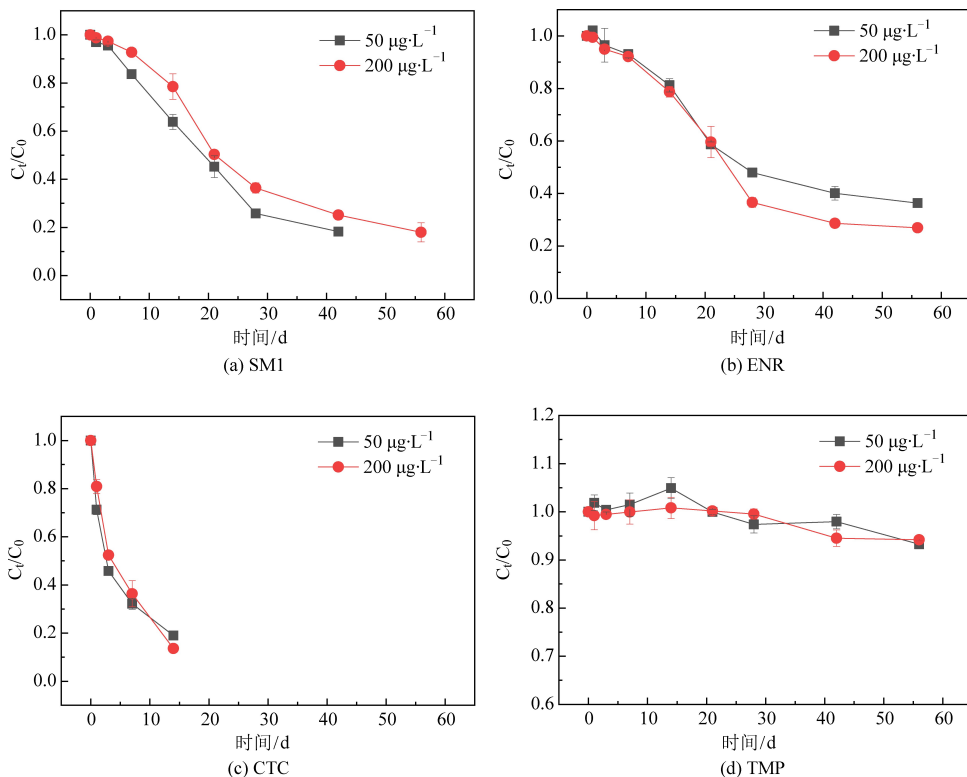


图2 4种抗生素在养殖塘水中的光解过程

Fig.2 Photolysis process of 4 antibiotics in the aquaculture water

一级反应动力学方程能较好地拟合光解反应, 初始浓度为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, SM1、ENR 和 CTC 的光解半衰期分别为 17.4、33.0、3.5 d。对比不同文献中报道的光解速率或降解半衰期可以发现, 与本研究结果有较大差异。胡学香等^[11]研究发现, 模拟太阳光照下, 四环素类抗生素的半衰期范围在 26~136 min 之间, 低于本实验结果。Knapp 等^[12]的研究结果显示, 在全日照和半日照条件下, ENR 的降解半衰期分别为 0.8 d 和 3.7 d, 低于本实验结果。闻长虹等^[13]指出在不同条件下, 磺胺甲恶唑的光解半衰期最小为 2.1 h, 低于本实验结果。综上所述, 本实验光解半衰期较其他研究结果偏高, 这可能是不同的光照强度、水的基质组成和不同的初始浓度设置等原因引起的。

(3) 生物降解

经过 56 d 的培养, 初始浓度为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 SM1、ENR、CTC 和 TMP 的生物降解率依次为 60.0%、10.7%、100.0% 和 15.8%。初始浓度为 $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 4 种抗生素的生物降解率依次为 47.7%、31.1%、100.0% 和 7.7%。提高初始浓度

后, SM1 和 TMP 的生物降解受到抑制, 而 ENR 的生物降解率明显提高 (图 3)。

4 种抗生素的生物降解规律相似, 均表现为初期和后期的降解受到抑制。Yang 等^[14]的研究显示, 磺胺类在最初的 12 h 内生物降解被抑制, 由于易于生物降解的物质优先被利用。这与本研究的结果一致, 4 种抗生素在前三天基本没有生物降解。Yuan 等^[15]研究表明, 有些抗生素的降解产物会保留抗生素本身的毒性, 甚至表现出更大毒性, 这可能是后期 SM1、ENR 和 CTC 降解速率下降的原因。

4 种抗生素的生物降解反应均可以用一级反应动力学方程能较好地拟合, SM1、ENR、CTC 和 TMP 的生物降解半衰期分别为 31.3、328.5、5.3、259.6 d。Lin 等^[16]报道了虾塘水中磺胺类的降解半衰期大于 300 d, 高于本实验结果。Xu 等^[17]的研究显示磺胺甲恶唑在水中生物降解半衰期为 14.2~16.9 d, 低于本实验结果。抗生素的生物降解行为取决于许多因素, 如温度、pH、含氧量、微生物的群落组成和物质的可利用性等^[18]。

(4) 水体中的综合降解

实际水环境中抗生素的衰减是水解、光解和生物降解等因素共同作用的结果,它的衰减速率可能不仅仅是各个反应速率的代数和。本实验通过模拟抗生素在鱼塘水中的实际降解过程,同时

考虑多个反应同时发生时抗生素的浓度变化,探究它们的降解行为。

2 种浓度下(50 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 200 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 4 种抗生素的综合降解情况如图 4 所示。

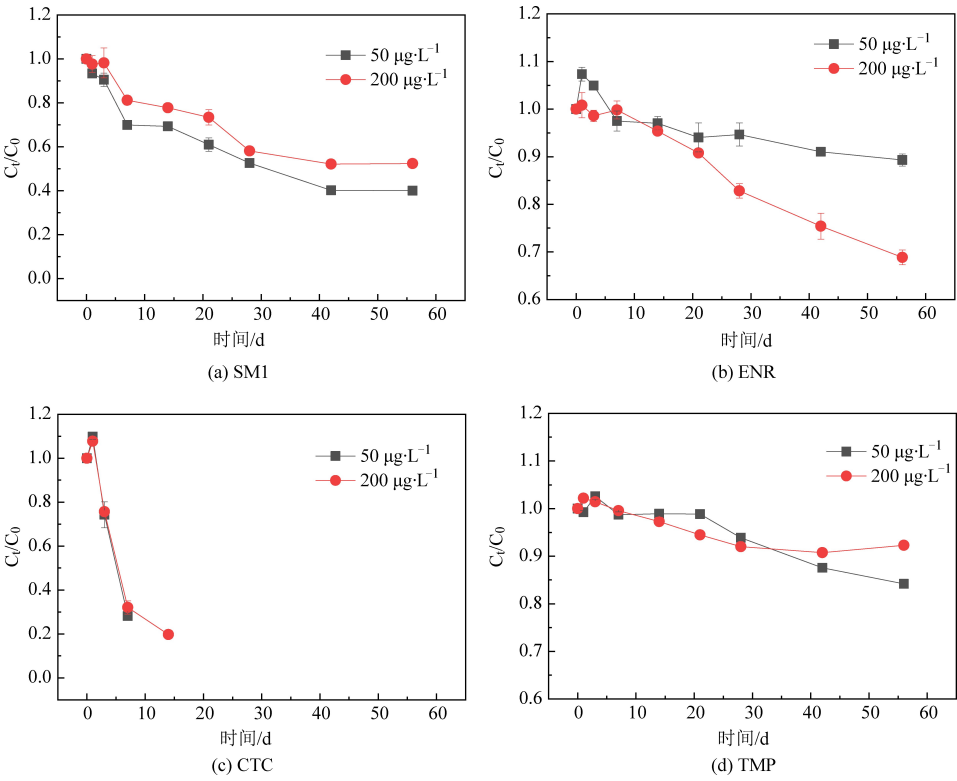


图 3 4 种抗生素在养殖塘水中的生物降解过程

Fig.3 Biodegradation process of 4 antibiotics in the aquaculture water

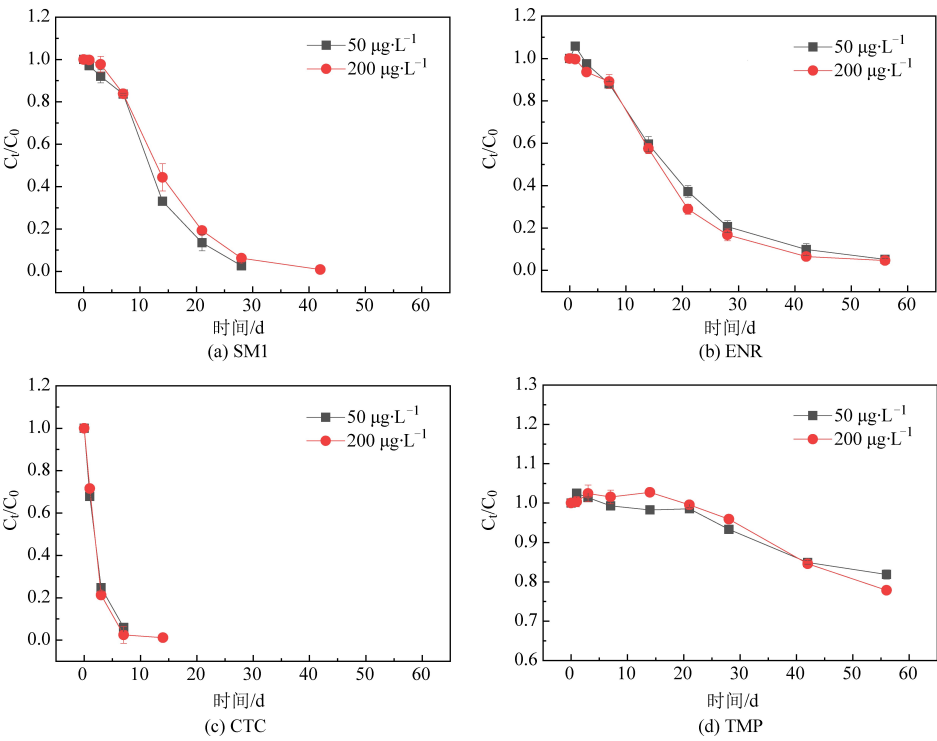


图 4 4 种抗生素在养殖塘水中的综合降解过程

Fig.4 Comprehensive degradation process of 4 antibiotics in the aquaculture water

经过 56 d 的降解,初始浓度为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 SM1、ENR、CTC 和 TMP 的降解率分别为 100% (42 d)、94.7%、100% (7 d) 和 18.1%。比较 4 种抗生素的降解速率,CTC 在养殖塘水体中最易降解,其次是 SM1 和 ENR,TMP 在水环境中的持久性最强。

4 种抗生素的降解过程均可以使用一级反应

动力学方程拟合,得到一级降解速率常数和半衰期 (DT_{50}) 如表 4 所示。SM1、ENR、CTC 和 TMP 在初始浓度为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的综合降解速率常数为 0.070 1、0.043 8、0.431 07、0.003 14 d^{-1} ,降解半衰期为 9.8、15.8、1.6、220.7 d。4 种抗生素的综合降解速率比任何一个单一反应的降解速率都要快。

表 4 4 种抗生素在养殖塘水中的综合降解一级反应动力学常数及半衰期

Table 4 The first-order reaction kinetic constants and half-lives of the comprehensive degradation of 4 antibiotics in the aquaculture water

抗生素	浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	速率常速/ d^{-1}	DT_{50}/d	R^2
SM1	50	0.070 13	9.8	0.944
	200	0.061 07	11.3	0.946
ENR	50	0.043 75	15.8	0.958
	200	0.048 57	14.2	0.955
CTC	50	0.431 07	1.6	0.998
	200	0.443 10	1.5	0.992
TMP	50	0.003 14	220.7	0.861
	200	0.003 21	215.9	0.719

2.2 水-沉积物系统内的降解

抗生素进入养殖水体后,会通过吸附迁移至沉积物中。通过引入沉积物因素,模拟水产养殖塘的水-沉积物系统,探究了 SM1、ENR、CTC 和 TMP 在 3 种不同的水-沉积物系统中的迁移、分布和衰减规律,可以反映实际养殖塘中抗生素的命运。

(1) 水中抗生素的衰减

初始浓度为 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SM1、ENR、CTC 和 TMP 在 3 种模拟养殖塘水体中的衰减行为如图 5 所示。经过 56 d 的降解,4 种抗生素均在 0~7 d 内快速衰减,SM1、ENR、CTC 和 TMP 在实验前 7 d 的衰减量分别为 30.4%~35.3%、83.6%~92.0%、94.2%~96.7% 和 48.3%~56.7%,明显高于单独在水环境中前 7 d 的衰减量,特别是 TMP (水环境中几乎不降解)。通常,抗生素扩散到沉积物层是十分迅速的,它们在水相中的衰减主要是沉积物的吸附和化学转化 (尤其是光解) 之间的竞争过程,因此,在自然环境中很难区分吸附和降解^[19]。

不同的养殖塘中 ENR 和 CTC 的衰减行为相似,0~7 d 迅速衰减,之后衰减速率变缓 (曲线斜率变小),而 SM1 和 TMP 的衰减行为差异较大,不同养殖塘中 2 种抗生素的差异分别发生在 21 d 后和 7 d 后,推测可能与生物降解有关,不同水体中微生物群落组成不同,导致同一物质的降解性能出现差异。

拟合一级反应动力学方程得到 4 种抗生素的一级降解速率常数和半衰期 (DT_{50}),如表 5 所示。比较 4 种抗生素在水相中的半衰期:SM1>TMP>ENR>CTC,ENR、CTC 和 TMP 的半衰期低于仅在水环境中的半衰期,而 SM1 的半衰期高于仅在水环境中的半衰期。由于本实验运行于光照强度较弱的冬季,加上水中悬浮颗粒物对光的屏蔽作用,可能使室内模拟实验的光解速率大大降低。

(2) 沉积物中抗生素的吸附

以沉积物中抗生素的最高浓度作为平衡浓度,计算 4 种抗生素的吸附系数 (K_d) 如表 6 所示。SM1、ENR、CTC 和 TMP 的 K_d 值范围分别为 1.52~3.14、26.65~40.44、4.79~12.06、1.16~3.86 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$,抗生素与沉积物的亲和力排序如下:ENR>CTC>SM1 和 TMP,这与实际环境中抗生素的拟分配系数排序相似,SM1 和 TMP 主要吸附机制为疏水分配,ENR 和 CTC 的主要吸附机制为离子交换和离子架桥,后者的作用力更强,因此更易吸附在沉积物中^[20-21]。4 种抗生素的分配系数均低于实际环境计算结果的 2~4 个数量级,由于模拟实验计算的是刚处于平衡状态时抗生素的分配系数,而实际水环境中抗生素经过一定时间的光解和生物降解,并且沉积物可长期对抗生素进行积累,从而导致其更高的分配系数。

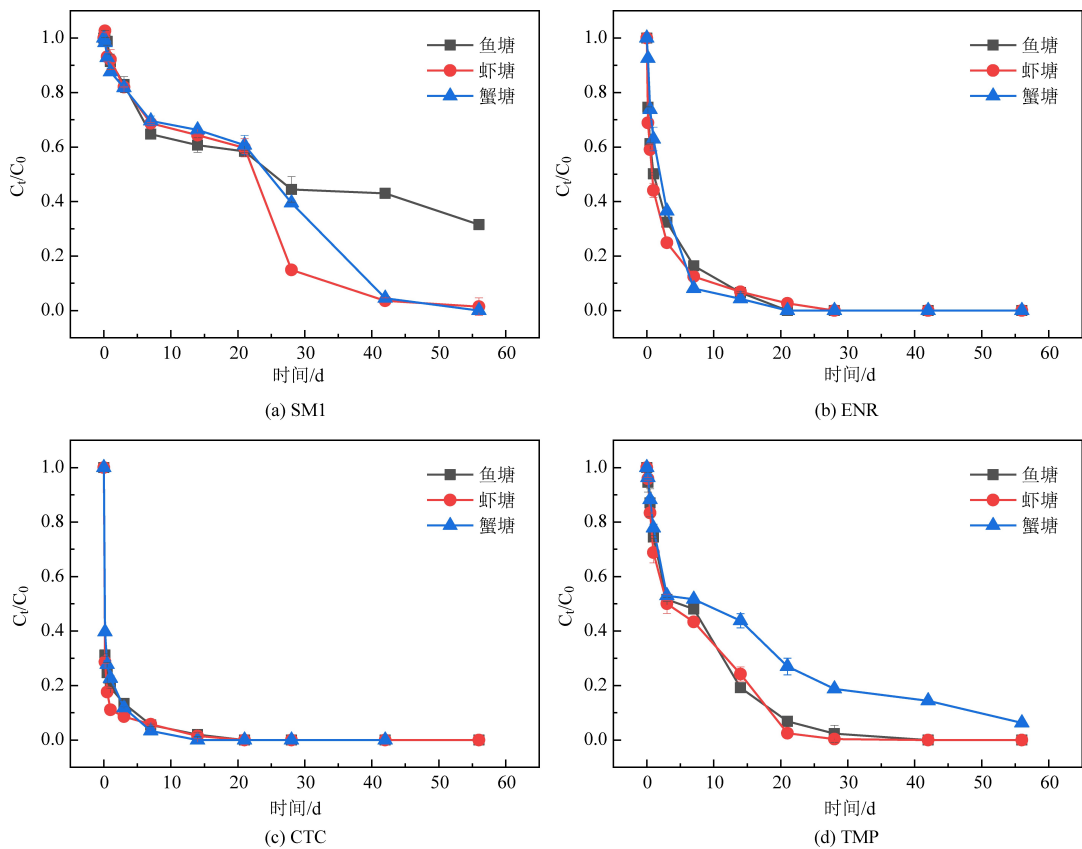


图 5 4 种抗生素在不同品种养殖塘水中的衰减过程

Fig.5 Degradation process of 4 antibiotics in the water of different ponds

表 5 4 种抗生素在不同品种养殖塘水中的一级反应动力学常数及半衰期

Table 5 The first-order reaction kinetic constants and half-lives of 4 antibiotics in the water of different ponds

抗生素	养殖类型	速率常数/ d^{-1}	DT_{50}/d	R^2
SM1	鱼	0.026 46	26.1	0.887
	虾	0.044 97	15.4	0.931
	蟹	0.038 58	17.9	0.925
ENR	鱼	0.608 23	1.1	0.923
	虾	0.845 73	0.8	0.927
	蟹	0.396 60	1.7	0.991
CTC	鱼	5.250 57	0.1	0.887
	虾	6.541 66	0.1	0.948
	蟹	3.515 19	0.2	0.897
TMP	鱼	0.141 69	4.8	0.966
	虾	0.156 79	4.4	0.950
	蟹	0.074 87	9.2	0.882

不同养殖塘中抗生素的吸附系数也有明显不同,除 TMP 外,3 种抗生素在鱼塘中的吸附系数最高,其次是虾塘,蟹塘最低。这可能是因为不同的沉积物具有不同的理化性质,Hari 等^[22]发现诺氟沙星在土壤和污泥上的吸附系数是淡水沉积物的

40~600 倍。有机物含量和阳离子交换量是影响抗生素吸附的最主要因素^[23]。Sassmann 等^[24]通过实验证明了四环素的吸附主要取决于沉积物中阳离子交换量,阳离子交换量越高, K_d 值越大。然而,本实验中抗生素的吸附系数并没有表

现出与这两因素明显的相关性,说明沉积物基质复杂,抗生素的吸附受各种因素共同作用的影响^[25]。

(3) 沉积物中抗生素的降解

沉积物中4种抗生素在90 d里的浓度变化如图6所示。沉积物中4种抗生素的浓度均表现出先迅速增加(吸附作用),后降低至平稳的趋势

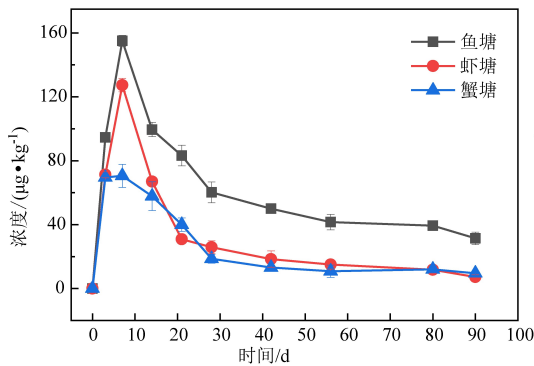
(主要是生物降解)。有研究表明,沉积物的光解只发生在沉积物表面1 mm深度,因此沉积物中抗生素的衰减仅考虑生物降解因素。

取峰值至实验结束期间的数据,拟合一级反应动力学方程得到4种抗生素的一级降解速率常数和半衰期,如表6所示。SM1、ENR、CTC和TMP在沉积物中降解半衰期的范围分别为8.2~20.5、

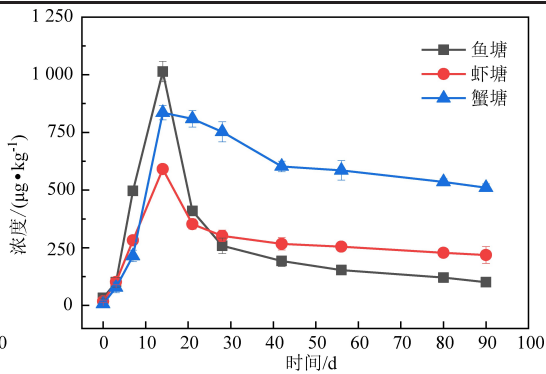
表6 4种抗生素在不同品种养殖塘沉积物中的一级反应动力学常数、半衰期和分配系数

Table 6 First-order reaction kinetic constants, half-life and partition coefficient of 4 antibiotics in the sediments of different ponds

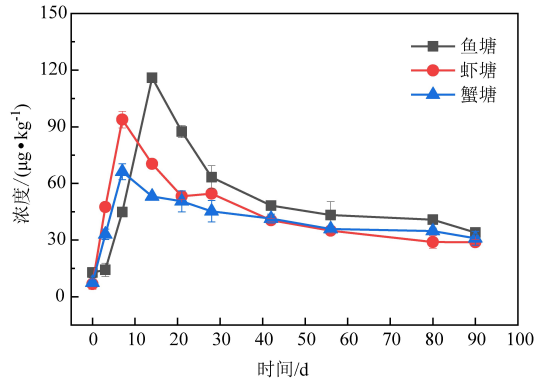
抗生素	养殖类型	速率常数/ d^{-1}	DT_{50}/d	$K_d/(\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$	R^2
SM1	鱼	0.033 75	20.5	3.142 4	0.809
	虾	0.084 37	8.2	2.735 9	0.948
	蟹	0.043 25	16.0	1.521 5	0.929
ENR	鱼	0.113 79	6.1	40.441 2	0.940
	虾	0.009 18	75.5	26.812 1	0.851
	蟹	0.011 93	58.10	26.564 2	0.819
CTC	鱼	0.023 8	29.1	12.055 6	0.786
	虾	0.021 45	32.3	10.639 9	0.810
	蟹	0.011 44	60.5	4.786 2	0.764
TMP	鱼	0.016 28	42.5	1.164 7	0.689
	虾	0.021 44	32.3	3.285 4	0.922
	蟹	0.025 90	26.7	3.858 2	0.976



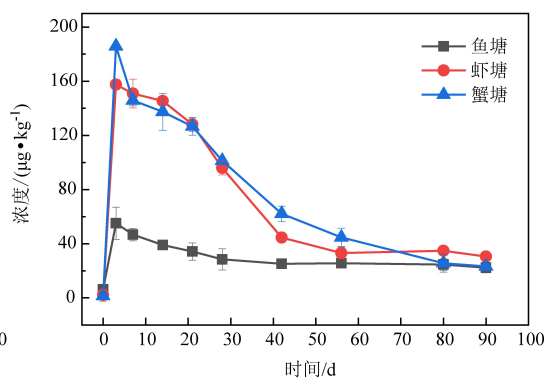
(a) SM1



(b) ENR



(c) CTC



(d) TMP

图6 4种抗生素在不同品种养殖塘沉积物中浓度变化情况

Fig.6 Concentration changes of 4 antibiotics in the sediments of different ponds

6.1~75.5、29.1~60.5、26.7~42.5 d。不同种类抗生素在沉积物中的半衰期存在差异,CTC 和 TMP 在 3 种养殖塘中均表现了出较高的持久性,SM1 的平均半衰期较低,ENR 的半衰期在不同的沉积物中差异较大。Yang 等^[26]研究得到土壤中磺胺类的半衰期为 12~18 d,与本实验的研究结果相近,说明 SM1 的生物利用度高。Liu 等^[27]研究显示,在有氧和无氧的土壤中 TMP 的半衰期分别为 4 d 和 11 d,低于本实验结果。Pan 等^[28]研究表明四环素在有氧和无氧的土壤中降解半衰期为 57.8 d 和 86.6 d,Gottschal 等^[29]在农田土壤中观察到氟喹诺酮类抗生素的半衰期超过了 217 d。CTC 和 ENR 的降解半衰期长且生物降解率随着时间增加而降低,可能由于抗生素通过二次吸附反应迁移至微孔和纳米孔中,这些孔对于微生物和酶来说太小,使其暂时不被生物降解或形成了生物不可利用的螯合物,从而延长了它们在沉积物中的残留时间^[30]。因此,四环素类和氟喹诺酮类抗生素在沉积物中的残留应引起人们的重视。ENR 在鱼塘中的降解半衰期(6.1 d)明显低于虾塘(75.5 d)和蟹塘(58.1 d),这可能是存在其他反应促进了 ENR 的衰减。据报道沉积物中普遍存在的氧化铁能够氧化氟喹诺酮类抗生素,因此氧化物丰富的沉积物有利于 ENR 的衰减。水和沉积物中抗生素的半衰期差异明显,沉积物中抗生素的持久性普遍高于水相,这是由于水和沉积物中抗生素的反应类型和分配过程不同引起的。

3 结 论

养殖水体中,水解对目标抗生素的降解贡献率很小,光解和生物降解为 SM1、ENR 和 CTC 在养殖水体中的主要降解途径,TMP 几乎不降解;4 种抗生素的综合降解速率比任何一个单一反应的降解速率都要快。3 种不同养殖类型的水—沉积物系统中,水相 4 种抗生素均在 0~7 d 内快速衰减,明显高于单独在水环境中的衰减量,特别是 TMP,主要受到吸附作用的影响;平衡时,4 种抗生素的吸附系数排序为 ENR>CTC>SM1 和 TMP,不同养殖塘中抗生素的吸附系数存在明显差异;沉积物中抗生素的持久性普遍高于水相,CTC 和 TMP 在 3 种养殖塘中均表现出较高的持久性,ENR 在不同沉积物中的半衰期差异很大,沉积物的理化性质可能对抗生素的降解产生显著影响。养殖塘中沉积物是抗生素的主要归宿,抗生素的

长期赋存可能诱导抗性基因的产生,应当引起人们的重视。

参考文献

- [1] Moffitt C M, Cajascano L. Blue Growth: The 2014 FAO state of world fisheries and aquaculture [J]. Fisheries, 2014, 39 (11): 552-553.
- [2] Zhao L, Dong Y, Wang H. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408 (5): 1069-1075.
- [3] Liu X, Steele J C, Meng X. Usage, residue, and human health risk of antibiotics in Chinese aquaculture: A review [J]. Environmental Pollution, 2017, 223: 161-169.
- [4] Song C, Zhang C, Fan L, et al. Occurrence of antibiotics and their impacts to primary productivity in fishponds around Tai Lake, China [J]. Chemosphere, 2016, 161: 127-135.
- [5] Chen H, Liu S, Xu X-R, et al. Antibiotics in typical marine aquaculture farms surrounding Hailing Island, South China: Occurrence, bioaccumulation and human dietary exposure [J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 90 (1-2): 181-187.
- [6] Zhang R, Pei J, Zhang R, et al. Occurrence and distribution of antibiotics in mariculture farms, estuaries and the coast of the Beibu Gulf, China: Bioconcentration and diet safety of seafood [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 154: 27-35.
- [7] Choo P S. Degradation of oxytetracycline hydrochloride in fresh and seawater [J]. Asian Fisheries Science, 1994, 7 (4): 195-200.
- [8] Xu W, Zhang G, Wai O W H, et al. Transport and adsorption of antibiotics by marine sediments in a dynamic environment [J]. Journal of Soils and Sediments, 2009, 9 (4): 364-373.
- [9] Liu F, Ying G, Yang J, et al. Dissipation of sulfamethoxazole, trimethoprim and tylosin in a soil under aerobic and anoxic conditions [J]. Environmental Chemistry, 2010, 7 (4): 370-376.
- [10] 李贞金, 张洪昌, 沈根祥, 等. 水产养殖水、沉积物中抗生素检测方法优化及残留特征研究 [J]. 生态毒理学报, 2020, 15 (1): 209-219.
- [11] 胡学香, 陈勇, 聂玉伦, 等. 水中四环素类化合物在不同光源下的光降解 [J]. 环境工程学报, 2012, 6 (8): 2465-2469.
- [12] Knapp C, Cardoza L, Hawes J, et al. Fate and effects of enrofloxacin in aquatic systems under different light conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (23): 9140-9146.
- [13] 闻长虹, 毛顺, 郑丽英, 等. 抗生素磺胺甲恶唑在模拟太阳光下的光解 [J]. 湖南文理学院学报(自然科学版), 2015, 27 (2): 47-50.
- [14] Yang S-F, Lin C-F, Lin A Y-C, et al. Sorption and biodegradation of sulfonamide antibiotics by activated sludge: Ex-

- perimental assessment using batch data obtained under aerobic conditions [J]. *Water Research*, 2011, 45 (11): 3389–3397.
- [15] Yuan F, Hu C, Hu X, et al. Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185 (2): 1256–1263.
- [16] Lai H-T, Wang T-S, Chou C-C. Implication of light sources and microbial activities on degradation of sulfonamides in water and sediment from a marine shrimp pond [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (8): 5017–5023.
- [17] Xu B, Mao D, Luo Y, et al. Sulfamethoxazole biodegradation and biotransformation in the water – sediment system of a natural river [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (14): 7069–7076.
- [18] Lei K-H, Lai H-T. Effects of sunlight, microbial activity, and temperature on the declines of antibiotic lincomycin in freshwater and saline aquaculture pond waters and sediments [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26 (33): 33988–33994.
- [19] Xu W H, Zhang G, Wai O W, et al. Transport and adsorption of antibiotics by marine sediments in a dynamic environment [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2009, 9 (4): 364–373.
- [20] Thielebrunn S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2003, 166 (2): 145–167.
- [21] Figueroa R A, Leonard, Allison, et al. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38 (2): 476–483.
- [22] Hari A C, Paruchuri R, Sabatini D A, et al. Effects of pH and cationic and nonionic surfactants on the adsorption of pharmaceuticals to a natural aquifer material [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (8): 2592–2598.
- [23] Vasudevan D, Bruland G L, Torrance B S, et al. pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption [J]. *Geoderma*, 2009, 151 (3): 68–76.
- [24] Sassman S A, Lee L S. Sorption of three tetracyclines by several soils: Assessing the role of pH and cation exchange [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (19): 7452–7459.
- [25] Leal R M P, Alleoni L R F, Tornisielo V L, et al. Sorption of fluoroquinolones and sulfonamides in 13 Brazilian soils [J]. *Chemosphere*, 2013, 92 (8): 979–985.
- [26] Yang J-F, Ying G-G, Yang L-H, et al. Degradation behavior of sulfadiazine in soils under different conditions [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 2009, 44 (3): 241–248.
- [27] Liu F, Ying G-G, Yang J-F, et al. Dissipation of sulfamethoxazole, trimethoprim and tylosin in a soil under aerobic and anoxic conditions [J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 7 (4): 370–376.
- [28] Pan M, Chu L. Adsorption and degradation of five selected antibiotics in agricultural soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 545: 48–56.
- [29] Gottschall N, Topp E, Metcalfe C D, et al. Pharmaceutical and personal care products in groundwater, subsurface drainage, soil, and wheat grain, following a high single application of municipal biosolids to a field [J]. *Chemosphere*, 2012, 87 (2): 194–203.
- [30] Jechalke S, Heuer H, Siemens J, et al. Fate and effects of veterinary antibiotics in soil [J]. *Trends in Microbiology*, 2014, 22 (9): 536–545.